

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平10-500728

(43) 公表日 平成10年(1998) 1月20日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I
C 1 1 D 3/386		9546-4H	C 1 1 D 3/386
17/06		9546-4H	17/06
C 1 2 N 9/98		9152-4B	C 1 2 N 9/98

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願平8-500189  
 (86) (22) 出願日 平成7年(1995) 5月31日  
 (85) 翻訳文提出日 平成8年(1996) 11月29日  
 (86) 国際出願番号 PCT/DK95/00214  
 (87) 国際公開番号 WO95/33039  
 (87) 国際公開日 平成7年(1995) 12月7日  
 (31) 優先権主張番号 0611/94  
 (32) 優先日 1994年5月31日  
 (33) 優先権主張国 デンマーク (DK)

(71) 出願人 ノボ ノルディスク アクティーゼル ス  
 カブ  
 デンマーク国, デーヨー-2880 バグスバ  
 エルト, ノボ アレ (番地なし)  
 (72) 発明者 ダムフス, デュレ  
 デンマーク国, デーヨー-2880 バグスバ  
 エルト, ノボ アレ, ノボ ノルディスク  
 アクティーゼル スカブ (番地なし)  
 (72) 発明者 ベーターセン, ドルテ アービー  
 デンマーク国, デーヨー-2880 バグスバ  
 エルト, ノボ アレ, ノボ ノルディスク  
 アクティーゼル スカブ (番地なし)  
 (74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 染料移行阻止製剤、およびそのような製剤を含んでなる洗剤組成物

(57) 【要約】

染料移行阻止製剤は、共造粒されたペルオキシダーゼおよび促進剤を含有する顆粒を含んでなり、そして洗剤組成物（例えば洗たく物の洗たくに適する）はそのような製剤を含む。徐放性皮膜でコーティングされるとき、そのような染料阻止製剤は、比較的に酸化-感受性の官能成分、例えば他のタイプの酵素を含有する媒質中で良好に適合する。

【特許請求の範囲】

1. 共造粒されたペルオキシダーゼおよび促進剤を含む顆粒を含んでなる染料移行阻止製剤。

2. 前記顆粒が、徐放性皮膜でコーティングされている、請求の範囲第1項記載の製剤。

3. ペルオキシダーゼが、唯一の酵素成分である、請求の範囲第1又は2項記載の製剤。

4. 前記徐放性皮膜が、実質的に水不溶性である、請求の範囲第2又は3項記載の製剤。

5. 前記徐放性皮膜が、獣脂；水素化獣脂；部分水素化獣脂；グリセロールモノステアラート；天然および合成起源の脂肪酸および脂肪アルコール；エトキシシル化脂肪アルコール；50～80℃の範囲内の融点を有する炭化水素；およびワックスから成る群から選ばれるコーティング剤を含んでなる、請求の範囲第4項記載の製剤。

6. コプリナス (*Coprinus*) 又はミクソコッカス (*Myxococcus*) 種から得ることのできるペルオキシダーゼ、又は西洋わさびペルオキシダーゼを含んでなる、請求の範囲第1～5項のいずれか1項に記載の製剤。

7. ペルオキシダーゼが、1 gの製剤当たり0.01～100mg、好ましくは1 gの製剤当たり0.1～20mgの範囲内の量で存在し、そして促進剤が1 gの製剤当たり $10^{-7}$ ～ $10^{-2}$ モル、好ましくは1 gの製剤当たり $10^{-5}$ ～ $10^{-3}$ モルの範囲内の量で存在する、請求の範囲第1～6項のいずれか1項に記載の製剤。

8. 前記促進剤が、10-フェノチアジンプロピオン酸(PPT)；10-エチルフェノチアジン-4-カルボン酸(EPC)；10-メチルフェノキサジン；および10-フェノキサジンプロピオン酸(POP)から成

る群から選ばれる、請求の範囲第1～7項のいずれか1項に記載の製剤。

9. 請求の範囲第1～8項のいずれか1項に記載の製剤を含んでなる洗剤組成物。

10. 請求の範囲第1～7項のいずれか1項に記載の製剤を0.01～10% w/w、

好ましくは 0.1～2 %w/w 含有する、請求の範囲第 9 項記載の洗剤組成物。

11. 洗たく物の洗たく方法であって、洗たく物の物品を、請求の範囲第 1～8 項のいずれか 1 項に記載の製剤又は請求の範囲第 9 又は 10 項記載の洗剤組成物を含有する水性洗たく媒質中で洗たくする、前記方法。

#### 【発明の詳細な説明】

染料移行阻止製剤、およびそのような製剤を含んでなる洗剤組成物

#### 発明の分野

本発明は、ペルオキシダーゼおよび促進剤を含んでなる染料移行阻止製剤、およびそのような染料移行製剤を含んでなる洗剤組成物に関する。本発明は、更に染料（又は他の着色剤）が洗たく中に布帛から布帛に移行を阻止するために洗たく物の洗たく方法（すなわち、織物又は布帛製品、例えば衣類製品等の洗たく方法）に関する。

#### 発明の背景

染料移行阻止、すなわち洗たく中において染料の布帛から布帛へ移行阻止の概念は、例えばWO 91/05839 に記載されており、これは染料移行阻止がペルオキシダーゼおよび“他の酸化できる基質”を含んでなる製剤を用いて達成できることを開示しており（WO 91/05839 の10頁、7-19行）、最初の酸化できる基質は、対象の染料である。簡潔さのため上記の如き“他の酸化できる基質”とは、本明細書および請求の範囲において“他の酸化できる基質”と称されるであろう。

染料移行阻止は、極めて鋭敏なプロセスであり、そして洗たく中洗たく物に固着して留まっている染料の退色なしに酵素作用により洗液の漂白（すなわち洗液中に溶解されている染料の分解により着色の除去）である。

工業的規模において、乾燥（固相）酵素製剤は、しばしば製産されそして顆粒（しばしば“粒質物”と称される）の形で商品化され

ている。適切に開発するため、利用できる造粒の能力は、促進しており、（例えば種々の酵素を含有するか、又は種々の量の特定の酵素を含有する）種々のタイプの顆粒を製造する製造者は、1つのタイプの粒質物の製造から与えられた造粒プラントにおける他のタイプの製造に通常定期的に切換える必要があるであろう。

対象の酵素（1以上）を含んでいるのみならず、1以上の他の機能的成分を含んでなりそして〔それ自身の価値によって又はより複雑な成分（例えば洗剤成分）中に引き続き導入されるべき一つの成分（添加剤）として使用することが意図

されている) 1以上の他の機能的成分を含んでなる固体相の酵素含有製剤の製造に関し、もしも酵素含有製剤の成分が1つのタイプの粒質物が一緒に混合(すなわち共造粒)されることができ、これにより酵素と他の機能的成分(1以上)を別個に造粒する必要性および引き続きこれらの粒質物を適当な割合で一緒にする必要性を除去できるなら、造粒プラントの操作効率および経済性を最大にし、その操作に対し要求される人力の量を最小にする観点からそれは大きな利益であろう。

#### 発明の要約

上記に照して、本発明の第一の面は

共造粒されたペルオキシダーゼおよび促進剤を含む顆粒を含んでなる染料移行阻止製剤を提供する。

次の内容は、例えば取扱い中の健全さおよびグスト形成の防止の観点から一般に好ましい；すなわち顆粒は適当な皮膜でコーティングされ；この目的に対する適当なコーティング剤には、ポリエチレングリコール(例えばPEG4000)の如き物質が含まれる。

以下の内容が観察された；すなわちせんたく物の洗浄に対する洗剤組成物の如き組成中において、ペルオキシダーゼ系(すなわち、

過酸化水素又はその源を一緒にのペルオキシダーゼ)を洗たく物の洗たく用の組成物の如き組成物中に含ましめることは、対照のその組成物が更に、洗浄されるべき又はきれいにされるべき基布(1以上)から種々のよごれ又はしみの除去を助成する目的のため添加される、例えば他の酵素、例えばプロテアーゼ、リパーゼ、クチナーゼ、アミラーゼおよび/又はセルラーゼを含有するとき問題となるかもしれない。従って、ペルオキシダーゼ系の相当に攻撃的酸化作用は、これらの酵素が満足できる程度にそれらの意図された機能を遂行することができる前に存在する他の酵素の失活を生起せしめることもあり得る。

比較的酸化鋭敏性成分を含有する産業用又は家庭用のための洗たく/洗浄製剤中に導入するためペルオキシダーゼ系の染料阻止効果を、納得がゆくように利用することができるため、ペルオキシダーゼ系の前記未所望の副作用を減少するた

め又は排除するため、すなわち、洗たく／洗浄系中に存在する比較的酸化鋭敏な成分（例えば他の酵素）が、満足できる程度にそれらの意図されたよごれの除去又はしみの除去を遂行できることを確保するための必要性が従って存在する。

従って、本発明の好ましい面において、本発明の染料移行阻止製剤は、ペルオキシダーゼおよび促進剤を含んでなる徐放性の皮覆共造粒の形態にある（上記参照）。以下の内容は明らかである；すなわち前記タイプの洗たく／洗浄組成物、例えば洗たく物の洗たく用の洗剤組成物中での本発明の染料阻止製剤の使用は、それらがそれらの意図された効果を発現する前に、顕著には存在する他の酵素の失活に関し、ペルオキシダーゼ系の前記未所望の酸化副作用の著るしい減少又は排除をもたらすことができる。

1 以上のペルオキシダーゼが唯一の酵素成分（1 以上）であるこ

とは、特にペルオキシダーゼ／促進剤共造粒製剤が徐放性の皮覆共粒質物である場合、一般に好ましいであろう。

例えば洗たく物の洗剤組成物に対する補足物としての本発明の製剤の使用は、洗たく物の洗たくプロセス中、染料（又は例えば着色したよごれから他の着色物質）の布帛から布帛への移行を極めて満足に阻止をもたらす（下記参照）。

本発明の染料阻止製剤は、布帛又は繊維を染色後にそれらをすすぐ場合又は洗たくする場合において非常に好都合に使用され、そして本発明の製剤は、例えばこの目的に対する組成分と共に又はその組成物の一成分として使用できる。本発明の範囲は、そのような組成物を包含する。

本発明の更に別の面は、洗たく物の洗たく用の洗剤調合物の製造において本発明に係る染料移行阻止製剤の使用に関し、そして本発明は従って本発明の染料移行阻止製剤を含有する洗剤組成物を提供する。

また、この点において、本発明は洗たく物の洗たく方法に関し、ここにおいて洗たく物製品を本発明に係る染料阻止製剤（又は洗剤組成物）がすでに添加された水性洗たく媒質中で洗たくする。

発明の詳細な開示

ペルオキシダーゼ

本発明に関連して用いられるペルオキシダーゼ酵素 (EC1. 11. 1) は、非常に好都合なものであり、例えば酵素分類EC1. 11. 1. 7によって包含される全てのペルオキシダーゼであり；ペルオキシダーゼ活性を示すペルオキシダーゼ断片、並びに合成又は半合成ペルオキシダーゼ誘導体〔例えばポルフィリン環系を有するもの、又はマイクロペルオキシダーゼ(例えば、米国特許4, 077, 768、ヨーロッパ特

許0537381、国際公開WO 91/05858およびWO 92/16634)を参照〕は、本発明に関連してまた適切である。好適なペルオキシダーゼは、微生物、植物および動物起源から公知である。

好ましくは、本発明方法で用いられるペルオキシダーゼは、植物(例えば西洋わさび又は大豆ペルオキシダーゼ)又は微生物例えば菌類又は細菌によって生産可能である。幾つかの好ましい菌類には、亜門ジューロマイコチナ(Deuteromycotina)、綱ハイポマイセテス(Hyphomycetes)、例えばフサウム(Fusarium)、フミコラ(Humicola)、トリコデルマ(Trichoderma)、マイオセシウム(Myrothecium)、ベルチシウム(Verticillium)、アンスロマイセス(Arthromyces)、カルダリオマイセス(Caldariomyces)、ウロカラジウム(Ulocladium)、エムベリシア(Embellisia)、クラドスポリウム(Cladosporium)又はドレシレラ(Dreschlera)、特にフサリウムオキシスポラム(Fusarium oxysporum) (DSM 2672)、フミコラ インソレンス(Humicola insolens)、トリコデルマ レシー(Trichoderma reesei)、(マイロセシウム ベルカナ) Myrothecium verrucaria (IFO6113)、ベルチシラム アルボアタム(Verticillium albo-atrum)、ベルチシラム ダヒー(Verticillium dahliae)、アンスロマイセス ラモサス(Arthromyces ramosus) (FERM P-7754)、カルダリオマイセス フマゴ(Caldariomyces fumago)、ウロカラジウム カルタラム(Ulocladium chartarum)、エムベリシア アリ(Embellisia alli)又はデスシェラ ハラデス(Dreschlera halodes)に属する菌株が含まれる。

他の好ましい菌類には、亜門バシオジオマイコチナ(Basidiomycotina)、綱バシジオマイセラス(Basidiomycetes)、例えばコプリナス(Coprinus)、ファネロカエチ(Phanerochaete)、コリオラス(Coriolus)又はトラメテス(Trametes

)、特にコプリナス シネ

レウス エフ. マイクロスポラス(*Coprinus cinereus* f. *microsporus*) (IFO 837 1)、コプリナス マクロリザス (*Coprinus macrorrhizus*)、フェノロカエテ キソスポリウム (*Phanerochaete chrysosporium*) (例えばNA-12)又はトラメテス (*Trametes*) (以前はポリボラス(*Polyporus*)と称されていた)、例えばT. ベルシコラ(*versicolor*) (例えばPR4 28-A)に属する菌株が含まれる。

更に好ましい菌類には、亜門ザイゴマイコチナZygomycotina、綱マイコラセアエ (*Mycoraceae*)、例えばリゾプス (*Rhizopus*) 又はムコール(*Mucor*)、特にムコール ヒーマリス (*Mucor hiemalis*) に属する菌株が含まれる。

幾つかの好ましい細菌には、目アクチノマイセタレス(*Actinomycetales*)、例えばストレプトマイセス スペヘロイデス (*Streptomyces spheroides*) (ATCC 23 965)、ストレプトマイセス サーモビオラセウス (*Streptomyces thermoviolaceus*) (IFO 12382)又はストレプトベルチラム ベチリウム エスエスピー ベルチリウム(*Streptoverticillium verticillium* ssp. *verticillium*)が含まれる。

他の好ましい細菌には、バシラス プミラス (*Bacillus pumilus*) (ATCC 1290 5)、バシラス ステアロ サーモフィラス(*Bacillus stearothermophilus*)、ロドバクターズフェロイデス (*Rhodobactersphaeroides*)、ロドモナスパルストリー (*Rhodomonas palustri*)、ストレプトコッカス ラクティス (*Streptococcus lactis*)、シュードモナス プロシニア (*Pseudomonas putrefaciens*) (ATCC 1595 8)又はシュードモナス フルオレセンス (*Pseudomonas fluorescens*) (NRRLB-11)が含まれる。

更に好ましい細菌にはマイキシコッカス (*Myxococcus*)、例えばM. ベレスセンス(*virescens*)に属する菌株が含まれる。

他の適切なペルオキシダーゼは、“ハロペルオキシダーゼ” (例

えば米国特許4, 937, 192 参照)、例えばクロリド ペルオキシダーゼ(EC1. 11. 1. 10)、プロミド ペルオキシダーゼおよびアイオダイド ペルオキシダーゼ(EC1. 11. 1. 8)である。



有用な特有のペルオキシダーゼの他の強力な起源は、B.C. Saunders et al., Peroxidase, ロンドン, 1964年, 41~43頁に掲げられている。

ペルオキシダーゼは、更に、該ペルオキシダーゼをコードするDNA 配列を有する組換えDNA ベクター並びにそのペルオキシダーゼをコードするDNA 配列の発現を許容せしめる機能をコードするDNA 配列で形質転換された宿主細胞を、そのペルオキシダーゼの発現を許容せしめる条件下培地中で培養し次いで培地からペルオキシダーゼを回収することによって生産できるものであってよい。

特に、組換え工学的に生産されたペルオキシダーゼは、W0 92/16634 に係るコプリナス (*Coprinus*) sp.、特にコプリナス マクロリザス (*C. macrorrhizus*) 又はコプリナス シネレウス (*C. cinereus*) から由来するペルオキシダーゼである。

上記にある程度既に示したように、本発明の関連において用いられる語句ペルオキシダーゼは、ペルオキシダーゼ活性を有する物質、シトクロム、ヘモグロビン又はペルオキシダーゼ活性から誘導された例えばペルオキシダーゼ活性断片、およびそれらの合成もしくは半合成誘導体、例えば鉄ポルフィン、鉄ポルフィリン、および鉄フタロシアニンおよびその誘導体を包含する。

本発明の製剤において用いられるペルオキシダーゼは、非常に好適に、しばしばコプリナス (*Coprinus*) ペルオキシダーゼ、マイキノコッカス (*Myxococcus*) ペルオキシダーゼ、又は西洋わさびペルオキシダーゼであろう。

本発明に係る染色移行阻止製剤の好ましい態様は、1 g の製剤当

たり0.01~100mg の酵素タンパク質、好ましくは1 g の製剤当たり 0.1~20mgのタンパク質の量のペルオキシダーゼを含有する。

#### 促進剤

促進剤は、あらゆる好適なペルオキシダーゼ促進剤であってよい。促進剤の例には、次のものが含まれる：ハロゲン化物イオン（例えばクロリドおよびブロミド）；幾つかの金属イオン（例えば、 $Mn^{2+}$ ）；フェノール種（例えば、p-ヒドロキシケイ皮酸、2, 4-ジクロロフェノール、バニリン、7-ヒドロキシマリン、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、およびp-ヒドロキシベンゼンスルホ

ナート) ; 2, 2' -アジノービス (3-エチルベンゾチアゾリン-6-スルホナート (ABTS ; 例えば WO 94/12621参照) 。多くの他の促進剤は、WO 94/12619 , WO 94/12620および WO 94/12621に開示されている。

本発明に関連した好ましい促進剤は、10-フェノチアジンプロピオン酸(PPT) 、10-エチルフェノチアジン-4-カルボン酸(EPC)、10-フェノキサジンプロピオン酸(POP)および10-メチルフェノキサジン (WO 94/12621に開示) であり、そしてそのような促進剤を含んでなる本発明の染料移行阻止共粒質物製剤は、良好な保存安定性 (保存寿命) を有し、そして布帛の洗たくにおいて非常に満足できる染料移行阻止を導びく (下記参照) 。

促進剤は、1 g の製剤当たり  $10^{-7} \sim 10^{-2}$  mol 、好ましくは 1 g の製剤当たり  $10^{-5} \sim 10^{-3}$  mol の量で本発明の製剤中に好ましく存在する。

#### 皮膜

皮膜は、ペルオキシダーゼーおよび促進剤-含有粒質物 (共-粒質物) に、5 ~50重量% (未コーティングの乾燥粒質物の重量を基準に計算) の範囲内の量で、好ましくは10~40重量%の範囲内の量

で通常添加されるであろう。粒質物に適用されるべき皮膜の量は、所望の皮膜の性質および組成の相当程度に依存するであろう。

好適な徐放性皮膜は、その使用の条件を支配する条件下で、本発明の染料阻止製剤 (共粒質物) の粒質物の含量の徐放性の徐放性を生じせしめる皮膜である。従って、例えば本発明の製剤が (通常例えば 1 以上のタイプの界面活性剤を含んでなる) 洗剤を含有する洗液中に導入すべきであるとき、皮膜はそれが洗浄媒質中に導入されるとき、共粒質物からペルオキシダーゼの徐放性を確保するものであるべきである。好ましい徐放性皮膜は、水に実質的に不溶性の皮膜である。

洗液媒質中染料移行阻止の含量中で適当で徐放性皮膜は、好都合には次のものから選ばれる物質である：獣脂；水素化獣脂；部分水素化獣脂；グリセロールモノステアラート；天然および合成起源の脂肪酸および脂肪アルコール；エトキシル化脂肪アルコール；50~80℃の範囲内の融点を有する炭化水素；およびワックスから成る群から選ばれるコーティング剤。

溶融コーティング剤は、水を用いた希釈なしで用いることのできる徐放性コーティングの好ましいクラスである。

徐放性皮膜に関する更に情報に対してはControlled Release Systems: Fabrication Technology, Vol. 1, CRC Press, 1988を参照することができる。

一般に、徐放性皮膜を含む皮膜は、好適には更に物質例えば粘土（例えばカオリン）、二酸化チタン、顔料、塩（例えば炭酸カルシウム）等を含んでいてもよい。当業者は、本発明の文脈に関連して更に皮膜の成分について承知しているであろう。

#### 顆粒

本発明の製剤のペルオキシダーゼおよび促進剤含有顆粒（すなわ

ち、任意の皮膜を無視した）は、適切に更に種々の粒造助剤、結合剤、充てん剤、滑剤等を含有できる。その例には、セルロース（例えば、繊維又は微晶質形のセルロース）、デキストリン（例えば黄色デキストリン）、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、セルロース誘導体（例えばCMC 又はヒドロキシプロピルセルロース）、ゼラチン、塩（例えば硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム、硫酸カリウム又は炭酸カリウム）、二酸化チタン、タルクおよび粘土（例えばカオリン又はベントナイト）が含まれる。

対象のタイプの顆粒中に導入されるための関連した他の物質は、例えばヨーロッパ特許0304331に記載されておりそして当業者に周知であろう。

酵素含有粒質物を製造するための方法および装置は、当業者に周知である（例えば、ヨーロッパ特許0304331）。

米国特許4,106,991中の例1に記載される如くナイフを含んでなる装置を例えば用いて製造される圧縮粒質物は、本発明に関連して極めて好適な粒質物（共粒質物）を構成する。

#### 洗剤組成物

すでに言及したように、本発明はまた洗剤組成物に関する。そのような洗剤組成物の好ましい態様は、0.01～10重量%（w/w）の染料移行阻止剤、好ましくは0.1～2%（w/w）の染料移行阻止剤を含有するであろう。本発明に係

る洗剤組成物は、全ての好都合の形態例えば本発明の染料阻止製剤を含む粉末、顆粒又はペーストの形であってよい。

本発明の洗剤組成物は、一般に過酸化水素源を更に含んでなる。その好適な源は周知でありそして例えばパーボレートおよびパーカーボナートである。過酸化水素のそのような源は、一般に洗たく物中の酸化可能なよごれに向けられた漂白系として顆粒内に導入され

る（下記参照）。

本発明に係る洗剤組成物は1種又はそれ以上の界面活性剤を含んでなり、その各々はアニオン、非イオン、カチオン、又は両性イオンであってよい。洗剤は通常0-50%のアニオン界面活性剤例えば直鎖アルキルベンゼンスルホナート(LAS)、 $\alpha$ -オレフィンスルホナート(AOS)、アルキルスルファート（脂肪アルコールスルファート）(AS)、アルコールエトキシスルファート(AEOS又はAES)、第二アルカンスルホナート(SAS)、 $\alpha$ -スルホ脂肪酸メチルエステル、アルキル-又はアルケニルコハク酸、又は石けんを含有するであろう。洗剤は0-40%の非イオン界面活性剤、例えばアルコールエトキシラート(AEO 又はAE)、カルボキシル化アルコールエトキシラート、ノニルフェノールエトキシラート、アルキルポリグリコシド、アルキルジメチルアミノオキシド、エトキシ化脂肪酸モノエタノールアミド、脂肪酸モノエタノールアミド、又はポリヒドロキシルアルキル脂肪酸アミド（例えば WO 92/06154に記載の如く）を含有してもよい。

洗剤組成物は、追加的に1種以上の他の酵素、例えばアミラーゼ、プルラーゼ、クチナーゼ、プロテアーゼ、セルラーゼ、ペルオキシダーゼ、又はオキシダーゼ（例えばラッカーゼ）を含んでもよい。

本発明に係る組成物中に配合される酵素（例えばプロテアーゼ）は、通常の安定剤、例えばポリオール例えばプロピレングリコール又はグリセロール、糖又は糖アルコール、乳酸、ホウ酸、又はホウ酸誘導体例えば芳香族ボラートエステル、又は有機ボロン酸（organoboronic acid）又は有機ホウ酸（organoborinic acid）を用いて安定化でき、そして本発明に係る洗剤は、例えば WO 92/19709および WO 92/19708に記載の如く製剤化され得る。

適当な場合、酵素は例えば無粉塵性粒質物又は保護された酵素の形態で洗剤組成物中に配合できる。無粉塵性粒質物は、例えば米国特許4,106,991および4,661,452（双方ともノボノルディスクA/Sに付与）に記載される如く、製造できそして所望により当業者に公知の方法で所望によりコーティングされ得る。ろう状コーティング材料の例は、平均分子量100~2000を有するポリ（エチレンオキシド）製品（ポリエチレングリコール、PEG）である。

流動床技術により適用に対し好適なコーティング材料を形成する例は、イギリス特許1483591に与えられている。保護された酵素はヨーロッパ特許238,216に開示された方法に従って製造され得る。

本発明に係る洗剤組成物は、1~65%の洗剤用ビルダ又は錯化剤例えばゼオライト、ジホスファート、トリホスファート、ホスホナート、シトラート、ニトリロトリ酢酸(NTA)、エチレンジアミン四酢酸、可溶性シリケート又は層状シリケート（例えばヘキスト社からのSKS-6）を含有することもできる。本発明の洗剤組成物は、またビルダーを含有していなくてもよく、すなわち洗剤ビルダーを本質的に欠いていてもよい。

本発明に係る洗剤組成物は、1以上のポリマーを含んでいてもよい。その例は、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ポリ（ビニルピロリドン）(PVP)、ポリエチレングリコール(PEG)、ポリ（ビニルアルコール）(PVA)、ポリカルボキシラート例えばポリアクリレート、マレイン酸／アクリル酸コポリマーおよびラウリルメタクリレート／アクリル酸コポリマーである。

すでに先に示したように、本発明の洗剤組成物は、漂白系を含有してもよくそしてこの漂白系は $H_2O_2$ 源例えばポボラート又はパーカーボナートでありそれらは過酸形成漂白活性剤例えばテトラアセチルエチレンジアミン（TAED）又はノナノイルオキシベンゼンスルホ

ナート（NOBS）を一緒にされることができる。択一的に、漂白系は例えばアミド、イミド又はスルホンタイプのペルオキシ酸を含んでもよい。

本発明に係る洗剤組成物は、他の通常の洗剤成分例えば粘土を含む布帛柔軟剤、起泡増進剤、土壌抑制剤、抗腐蝕剤、土壌-沈殿防止剤、抗土壌-再付着剤、

染料、殺菌剤、蛍光増白剤又は香料を含有できる。

(使用濃度で水性溶液中で測定された) pHは通常中性又はアルカリ性、例えば7～11の範囲内に存するであろう。

本発明の範囲内の洗剤組成物の特定の形態には以下のものが含まれる：

(1) 以下の成分を含んでなる少なくとも600 g/lの高密度を有する粒質物として配合される洗剤組成物

直鎖アルキルベンゼンスルホナート (酸として計算)	7 - 12 %
アルコールエトキシスルファート (例えばC <sub>12-18</sub> アルコール、1-2 EO) 又はアルキルスルファート (例えばC <sub>18-18</sub> )	1 - 4 %
アルコールエトキシラート (例えばC <sub>14-15</sub> アルコール、7 EO)	5 - 9 %
炭酸ナトリウム (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> として)	14 - 20 %
可溶性シリケート (Na <sub>2</sub> O.2SiO <sub>2</sub> として)	2 - 6 %
ゼオライト (NaAlSiO <sub>4</sub> として)	15 - 22 %
硫酸ナトリウム (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> として)	0 - 6 %
クエン酸ナトリウム/クエン酸 (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>7</sub> /C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> として)	0 - 15 %
ナトリウムパーボラート (NaBO <sub>3</sub> ・H <sub>2</sub> O として)	11 - 18 %
TAED	2 - 6 %
カルボキシメチルセルロース	0 - 2 %
ポリマー (例えばマレイン酸/アクリル酸コポリマー、PVP, PEG)	0 - 3 %
酵素 (純粋な酵素タンパク質として計算)	0.00001 - 0.1 %
少量成分 (例えば土壌抑制剤、香料、蛍光増白剤、フォトブリーチ)	0 - 5 %

(2) 以下の成分を含んでなる少なくとも600 g/lの高密度を有する粒質物として配合される洗剤組成物

直鎖アルキルベンゼンスルホナート（酸として計算）	6 - 11 %
アルコールエトキシスルファート（例えばC <sub>12-18</sub> アルコール、1-2 EO）又はアルキルスルファート（例えばC <sub>12-18</sub> ）	1 - 3 %
アルコールエトキシラート（例えばC <sub>12-15</sub> アルコール、7 EO）	5 - 9 %
炭酸ナトリウム（Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> として）	15 - 21 %
可溶性シリケート（Na <sub>2</sub> O・2SiO <sub>2</sub> として）	1 - 4 %
ゼオライト（NaAlSiO <sub>4</sub> として）	24 - 34 %
硫酸ナトリウム（Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> として）	4 - 10 %
クエン酸ナトリウム／クエン酸（C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>7</sub> ／C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> として）	0 - 15 %
カルボキシメチルセルロース	0 - 2 %
ポリマー（例えばマレイン酸／アクリル酸コポリマー、PVP、PEG）	1 - 6 %
酵素（純粋な酵素タンパク質として計算）	0.00001 - 0.1 %
少量成分（例えば土壌抑制剤、香料）	0 - 5 %

（3）以下の成分を含んでなる少なくとも600 g / l の嵩密度を有する粒質物として配合される洗剤組成物

直鎖アルキルベンゼンスルホナート（酸として計算）	5 - 9 %
アルコールエトキシラート（例えばC <sub>12-15</sub> アルコール、7 EO）	7 - 14 %
脂肪酸としての石けん（例えばC <sub>10-22</sub> 脂肪酸）	1 - 3 %
炭酸ナトリウム（Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> として）	10 - 17 %
可溶性シリケート（Na <sub>2</sub> O・2SiO <sub>2</sub> として）	3 - 9 %
ゼオライト（NaAlSiO <sub>4</sub> として）	23 - 33 %
硫酸ナトリウム（Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> として）	0 - 4 %
ナトリウムパーボラート（NaBO <sub>3</sub> ・H <sub>2</sub> O として）	8 - 16 %
TAED	2 - 8 %
ホスホナート（例えばEDTMPA）	0 - 1 %
カルボキシメチルセルロース	0 - 2 %
ポリマー（例えばマレイン酸／アクリル酸コポリマー、PVP、PEG）	0 - 3 %
酵素（純粋な酵素タンパク質として計算）	0.00001 - 0.1 %
少量成分（例えば土壌抑制剤、香料、蛍光増白剤）	0 - 5 %

（４）以下の成分を含んでなる少なくとも600 g / l の嵩密度を有する粒質物として配合される洗剤組成物



直鎖アルキルベンゼンスルホナート（酸として計算）	8 - 12%
アルコールエトキシラート（例えばC <sub>12-15</sub> アルコール、7 EO）	10 - 25%
炭酸ナトリウム（Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> として）	14 - 22%
可溶性シリケート（Na <sub>2</sub> O・2SiO <sub>2</sub> として）	1 - 5%
ゼオライト（NaAlSiO <sub>4</sub> として）	25 - 35%
硫酸ナトリウム（Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> として）	0 - 10%
カルボキシメチルセルロース	0 - 2%
ポリマー（例えばマレイン酸／アクリル酸コポリマー、PVP、PEG）	1 - 3%
酵素（純粋な酵素タンパク質として計算）	0.00001 - 0.1%
少量成分（例えば土壌抑制剤、香料）	0 - 5%

（5）以下の成分を含んでなる少なくとも600g/lの高密度を有する粒質物として配合される洗剤組成物

脂肪アルコールスルファート	5 - 10%
エトキシ化脂肪酸モノエタノールアミド	3 - 9%
脂肪酸としての石けん	0 - 3%
炭酸ナトリウム（Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> として）	5 - 10%
可溶性シリケート（Na <sub>2</sub> O・2SiO <sub>2</sub> として）	1 - 4%
ゼオライト（NaAlSiO <sub>4</sub> として）	20 - 40%
硫酸ナトリウム（Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> として）	2 - 8%
ナトリウムパーボラート（NaBO <sub>3</sub> ・H <sub>2</sub> Oとして）	12 - 18%
TAED	2 - 7%
ポリマー（例えばマレイン酸／アクリル酸コポリマー、PEG）	1 - 5%
酵素（純粋な酵素タンパク質として計算）	0.00001 - 0.1%
少量成分（例えば蛍光増白剤、土壌抑制剤、香料）	0 - 5%

（6）以下の成分を含んでなる粒質物として配合される洗剤組成物

直鎖アルキルベンゼンスルホナート（酸として計算）	8 - 14%
エトキシ化脂肪酸モノエタノールアミド	5 - 11%
脂肪酸としての石けん	0 - 3%
炭酸ナトリウム（ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ として）	4 - 10%
可溶性シリケート（ $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ として）	1 - 4%
ゼオライト（ $\text{NaAlSiO}_3$ として）	30 - 50%
硫酸ナトリウム（ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ として）	3 - 11%
クエン酸ナトリウム（ $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ として）	5 - 12%
ポリマー（例えばPVP、マレイン酸／アクリル酸コポリマー、PEG）	1 - 5%
酵素（純粋な酵素タンパク質として計算）	0.00001 - 0.1%
少量成分（例えば土壌抑制剤、香料）	0 - 5%

(7) 以下の成分を含んでなる粒質物として配合される洗剤組成物

直鎖アルキルベンゼンスルホナート（酸として計算）	6 - 12%
非イオン界面活性剤	1 - 4%
脂肪酸としての石けん	2 - 6%
炭酸ナトリウム（ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ として）	14 - 22%
ゼオライト（ $\text{NaAlSiO}_3$ として）	18 - 32%
硫酸ナトリウム（ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ として）	5 - 20%
クエン酸ナトリウム（ $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ として）	3 - 8%
ナトリウムパーボレート（ $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ として）	4 - 9%
漂白活性化剤（例えばNOBS又はTAED）	1 - 5%
カルボキシメチルセルロース	0 - 2%
ポリマー（例えばポリカルボキシレート又はPEG）	1 - 5%
酵素（純粋な酵素タンパク質として計算）	0.00001 - 0.1%
少量成分（例えば蛍光増白剤、香料）	0 - 5%

(8) 以下の成分を含んでなる少なくとも600g/lの高密度を有する粒質物として配合される洗剤組成物

アニオン界面活性剤（直鎖アルキルベンゼン スルホナート、アルキルスルファート、 $\alpha$ - オレフィンスルホナート、 $\alpha$ -スルホ脂肪酸 メチルエステル、アルカンスルホナート、石 けん）	25 - 40 %
非イオン界面活性剤（例えばアルコールエト キシラート）	1 - 10 %
炭酸ナトリウム（ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ として）	8 - 25 %
可溶性シリケート（ $\text{Na}_2\text{O}, 2\text{SiO}_2$ として）	5 - 15 %
硫酸ナトリウム（ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ として）	0 - 5 %
ゼオライト（ $\text{NaAlSiO}_4$ として）	15 - 28 %
ナトリウムパーボラート（ $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ とし て）	0 - 20 %
漂白活性化剤（TAED又はNOBS）	0 - 5 %
酵素（純粋な酵素タンパク質として計算）	0.00001 - 0.1 %
少量成分（例えば香料、蛍光増白剤）	0 - 3 %

（9） 1）～8）で記載した如き洗剤配合物であって、ここにおいて直鎖アルキルベンゼンスルホナートの全部又は一部は（ $\text{C}_{12}$  -  $\text{C}_{18}$ ）アルキルスルファートにより置換されている。

（10） 以下の成分を含んでなる少なくとも600 g / l の嵩密度を有する粒質物として配合される洗剤組成物

(C <sub>12-18</sub> ) アルキルスルファート	9 - 15 %
アルコールエトキシラート	3 - 6 %
ポリヒドロキシアルキル脂肪酸アミド	1 - 5 %
ゼオライト (NaAlSiO <sub>4</sub> として)	10 - 20 %
層状ジシリケート (例えばヘキスト社からのSK56)	10 - 20 %
炭酸ナトリウム (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> として)	3 - 12 %
可溶性シリケート (Na <sub>2</sub> O・2SiO <sub>2</sub> として)	0 - 6 %
クエン酸ナトリウム	4 - 8 %
ナトリウムパーカーボネート	13 - 22 %
TAED	3 - 8 %
ポリマー (例えばポリカルボキシラートおよびPVP)	0 - 5 %
酵素 (純粋な酵素タンパク質として計算)	0.00001 - 0.1 %
少量成分 (例えば蛍光増白剤、フォトブリーチ、香料、土壌抑制剤)	0 - 5 %

(11) 以下の成分を含んでなる少なくとも600 g / l の嵩密度を有する粒質物として配合される洗剤組成物

(C <sub>12-18</sub> ) アルキルスルファート	4 - 8 %
アルコールエトキシラート	11 - 15 %
石けん	1 - 4 %
ゼオライト MAP又はゼオライト A	35 - 45 %
炭酸ナトリウム (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> として)	2 - 8 %
可溶性シリケート (Na <sub>2</sub> O・2SiO <sub>2</sub> として)	0 - 4 %
ナトリウムパーカーボネート	13 - 22 %
TAED	1 - 8 %
カルボキシメチルセルロース	0 - 3 %
ポリマー (例えばポリカルボキシラートおよびPVP)	0 - 3 %
酵素 (純粋な酵素タンパク質として計算)	0.00001 - 0.1 %
少量成分 (例えば蛍光増白剤、ホスホナート、香料)	0 - 3 %

(12) 追加の成分として又はすでに言及した漂白系に対する代替物として安定化又は封入された過酸を含有する 1) ~ 11) で記載される如き洗剤組成物。

(13) パーボラートがパーカーボネートで置き換えられている 1), 3), 7), および 8) で記載される如き洗剤組成物。

(14) 1), 3), 5), 7), 8), 10), および 11) で記載される洗剤組成物であって、これは追加的にマンガン触媒を含有する。マンガン触媒は、例えば "Efficient manganese catalysts for low-temperature bleaching", Nature 369, 1994, pp. 637-639 で記載される化合物の一つであってよい。

現在以下のように考察されている；すなわち本発明の製剤は典型

的には、1 l の洗液当たり 0.001 ~ 2 mg (純粋な酵素タンパク質として計算) のペルオキシダーゼに相当する量で本発明の洗剤組成物の量で配合されるであろう。

本発明を次の実施例により説明する：

例 1. 本発明の染料移行阻止製剤 (ペルオキシダーゼおよび促進剤を含有するコ

ーティングされた共粒質物)の製造

#### 造粒

5.2kgのセルロース繊維(Arbocel(商標)BC200)、4.2kgの促進剤(PPT)、2.4kgのカオリン、1.2kgの黄色デキストン(TACKIDEX(商標)G155)および23.1kgの硫酸ナトリウム(全て乾燥)をルー

デゲ(Lödige)ミキサーFM-D130 中で混合した。

前記乾燥成分を、既に3.6kgのスクロースに溶解されていた2.3kgの液体ペルオキシダーゼ濃縮物(56.7mgの酵素タンパク質1g;ヨーロッパ特許505311の例1に記載された如く製造されたコプリナス(Coprinus)ペルオキシダーゼ)を用いて、連続的に混合しながら噴霧した。

噴霧中および噴霧後、圧縮造粒物を、米国特許4,106,991の例1に記載したナイフを用いて形成した。

造粒が終了したら、粒質物を流動床で乾燥した。乾燥粒質物を篩別し、次いで300~1000 $\mu$ mの寸法の製品分画をコーティング用に分離した。

#### コーティング

粒質物をルーディゲFM50ミキサー中で60℃に加熱し、次いで3%の溶融水素化獣脂(また60℃に加熱されている)を、連続的に混合しながら加えた。獣脂を分配し、粒質物を3.5%のカオリンおよび3.5%の二酸化チタンと共に連続的に混合しながら、粉末状にした。グリセロールモノステアラートを分配し、粒質物を1.5%のカ

オリンと共に混合しながら粉末状にした。

全ての%は、乾燥末コーティング粒質物に対する重量%である。

冷却後、コーティングされた共粒質物を篩別し次いで300~1100 $\mu$ mの寸法大きな分画を、乾燥移行阻止剤製品として使用するために集めた。

図1は、商業上のヨーロッパの洗たく物の洗浄剤(Ariel(商標)Futur-漂白含有圧縮粉末)を含有する水性洗浄液中での次の2つの添加剤の染料阻止効果の比較を示す:

(i) 例1で記載された如く製造された製剤（コーティングされたペルオキシダーゼ／促進剤共粒質物）（…★…★…）。

(ii) 共粒質物製剤によって得られたPPTの名目上の最終濃度と各ペルオキシダーゼレベルで、PPTの同じ名目上の最終濃度を得るため予備溶解されたPPTと共に洗液中に添加された液体ペルオキシダーゼ濃縮物（…□…□…）。

洗たく条件は次の通りであった：

装置：トルグーオームーター（Terg-O-meter）

水硬度：17° dH（5：1の割合で添加されたCaCl<sub>2</sub>とMgCl<sub>2</sub>を有する脱イオン水）

洗剤濃度：4 g / l

洗たく温度：35℃

洗たく時間：15分

染料にじみ出し性布帛を、Chicago Sky Blue 6B を用いて綿染色し、次いで木綿白布への染料移行の程度を、前記の如きペルオキシダーゼの種々のレベルでの染料漂白スワッチと共に洗たくされるトレーサースワッチと、同じ洗たく媒質中であるが染料にじみ出し性布帛の不存在下中で洗たくされるトレーサースワッチ間のハンター色差ΔEを測定することによって決定した。

第1図から明らかなように、本発明に係るコーティングされたペルオキシド／PPT共粒質物製剤の染料阻止効果は、液体ペルオキシダーゼ濃縮物に基づく添加剤の染料阻止効果に匹敵する。

図2は、本発明に係るペルオキシダーゼ／PPT共粒質物製剤を用いて染料移行阻止実験の2つのセットにおいて得られる結果（ハンターΔE測定）間の密接な一致を示す。条件は、双方の場合において図1に関連して前記した如きものであった。

【図1】

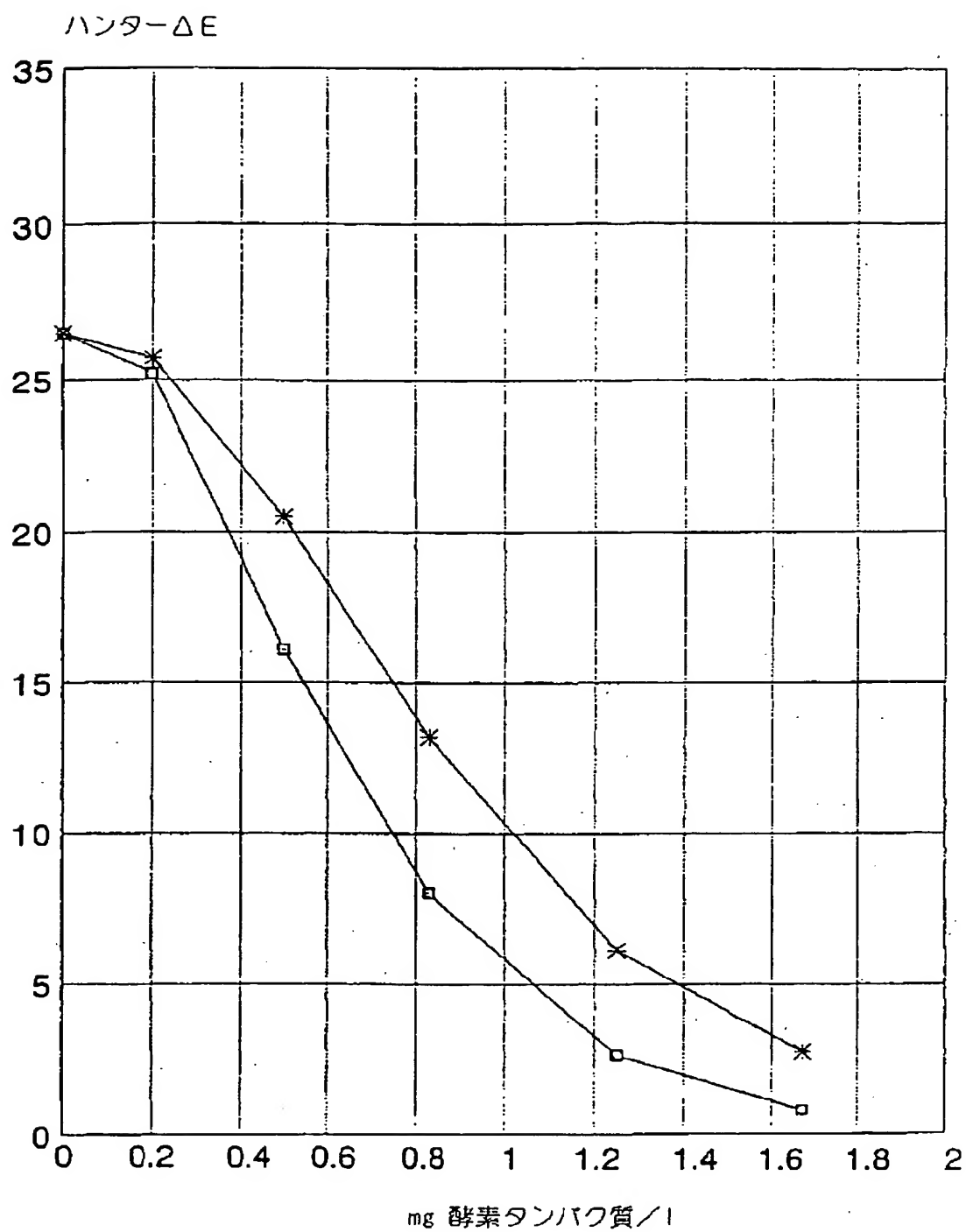


FIG. 1



【図2】

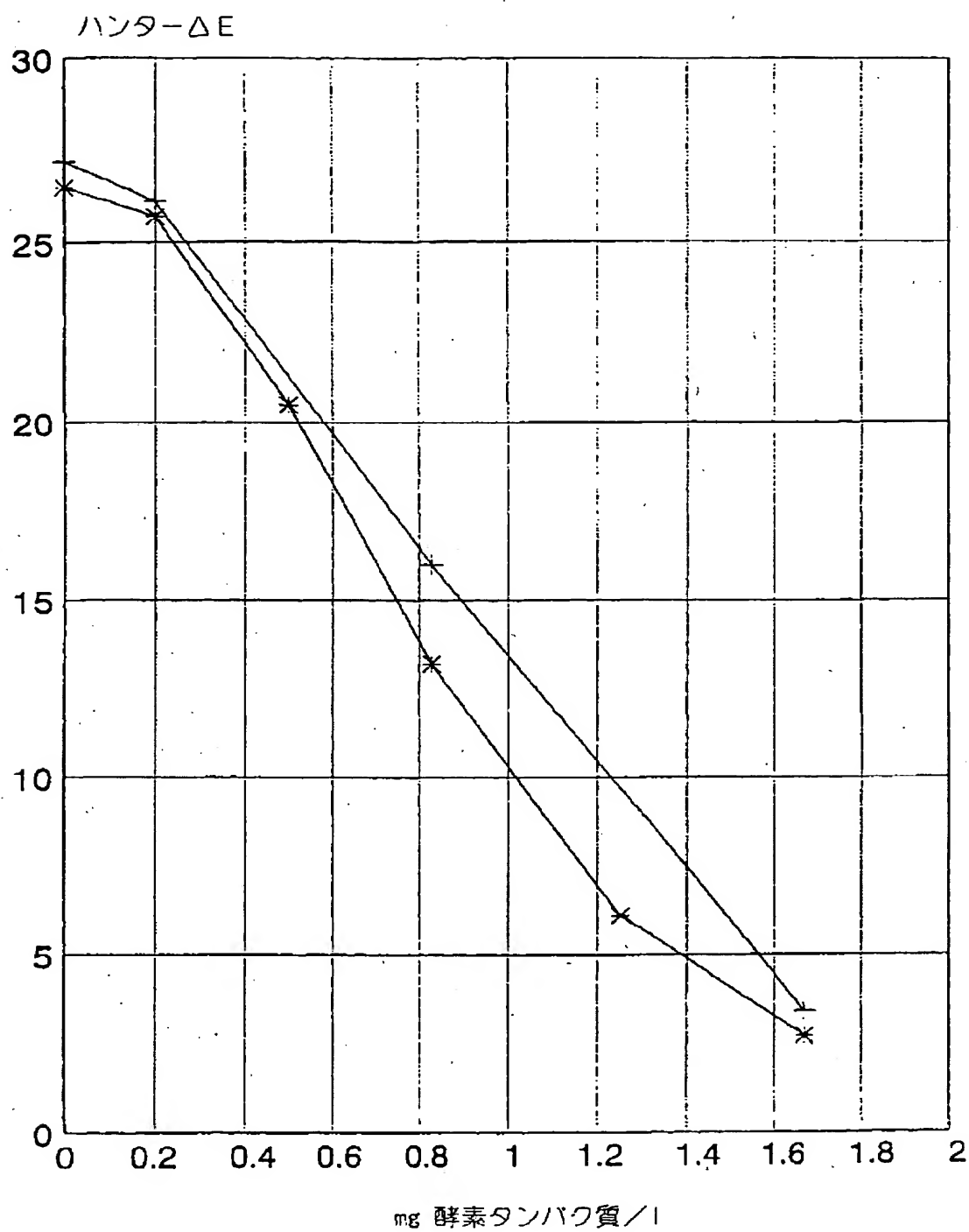


FIG. 2

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/DK 95/00214

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
IPC6: C11D 3/386, C12N 9/98 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC6: C11D, C12N		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
SE,DK,FI,NO classes as above		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 9105839 A1 (NOVO NORDISK A/S), 2 May 1991 (02.05.91), page 3, line 6 - line 10; page 3, line 7 - line 25, claims 26,28,31 --	1-11
Y	WO 9015856 A1 (NOVO NORDISK A/S), 27 December 1990 (27.12.90), page 3, line 19 - line 20; page 5, line 11 - line 13, claims 1,2,4,5 --	1-11
P,A	WO 9412621 A1 (NOVO NORDISK), 9 June 1994 (09.06.94) -----	1-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier document, but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
11 Sept 1995		21.09.1995
Name and mailing address of the ISA/ Swedish Patent Office Box 5055, S-102 42 STOCKHOLM Facsimile No. +46 8 666 02 86		Authorized officer  Dagmar Järvman Telephone No. +46 8 782 25 00

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
 (Information on patent family members)

28/08/95

International application No.

PCT/DK 95/00214

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A1- 9105839	02/05/91	AT-T- 108484 AU-B- 646645 AU-A- 6515790 AU-A- 6516090 CA-A- 2067748 CN-A- 1051600 DE-D,T- 69010691 EP-A,B- 0495836 SE-T3- 0495836 EP-A,B- 0497794 SE-T3- 0497794 ES-T- 2057593 JP-T- 5500899 JP-T- 5503542 TR-A- 26687 US-A- 5273896 WO-A- 9105858	15/07/94 03/03/94 16/05/91 16/05/91 14/04/91 22/05/91 16/03/95 29/07/92  12/08/92  16/10/94 25/02/93 10/06/93 15/05/95 28/12/93 02/05/91
WO-A1- 9015856	27/12/90	AU-B- 641672 AU-A- 5960190 DE-D,T- 69005112 EG-A- 19045 EP-A,B- 0478684 SE-T3- 0478684 JP-T- 4506229 US-A- 5376288	30/09/93 08/01/91 14/04/94 30/12/94 08/04/92  29/10/92 27/12/94
WO-A1- 9412621	09/06/94	NONE	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE,  
DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M  
C, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG  
, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN,  
TD, TG), AP(KE, MW, SD, SZ, UG),  
AM, AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, C  
H, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB  
, GE, HU, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LK, LR, LT, LU, LV, MD, MG, M  
N, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU  
, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TT,  
UA, UG, US, UZ, VN